

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-137993(P2003-137993A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003-137993(P2003-137993A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年5月14日(2003. 5. 14)	Heisei 15*May 14*(2003.5.14)

## Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年5月14日(2003. 5. 14)	Heisei 15*May 14*(2003.5.14)

## Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ポリエステル樹脂の後処理方法	POST-TREATMENT METHOD OF POLYESTER RESIN
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08G 63/88	C08G 63/88
【FI】	[FI]
C08G 63/88	C08G 63/88
【請求項の数】	[Number of Claims]
3	3
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
4J029	4J029
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
4J029 AA03 AB04 AB07 AE01 BA03 CB06A KD02 KD03 KE05 KE12 KH03 KH06 KH08	4J029 AA03 AB04 AB07 AE01 BA 03 CB06A KD02 KD03 KE05 KE12 KH03 KH06 KH08

## Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested

JP2003137993A

2003-5-14

(21)【出願番号】

特願2001-334117(P2001-334117)

(22)【出願日】

平成13年10月31日(2001. 10. 31)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001- 334 117(P2001- 334 117)

(22) [Application Date]

Heisei 13\*October 31 \*(2001.10.31 )

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000005968

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005968

[Name]

**mitsubishi chemical corporation (DB 69-056-6740)**

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

渡辺 彰衡

【住所又は居所】

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Watanabe \*\*

[Address]

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

(72)【発明者】

【氏名】

佐藤 昇

【住所又は居所】

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Sato \*

[Address]

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

(72)【発明者】

【氏名】

川越 耕司

【住所又は居所】

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Kawagoe Koji

[Address]

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

(72)【発明者】

【氏名】

上南 善生

(72) [Inventor]

[Name]

\*\* Yoshio

## 【住所又は居所】

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】

長谷川 暁司

## Abstract

(57)【要約】

【目的】

重縮合触媒の失活のための熱水接触処理を施したポリエステル樹脂であって、低含水率を維持することができ、従って、安定した成形性を有し、特に射出ブローボトル等の成形に有用なポリエステル樹脂を得ることができる、ポリエステル樹脂の後処理方法を提供する。

【構成】

エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とし、重縮合触媒の存在下に熔融重縮合及び固相重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂に、熱水と接触させて前記重縮合触媒を失活させた後、加熱下に乾燥させ、次いで、樹脂温度が少なくとも 60 deg C 以下になるまでの間を 0.010kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却させる後処理を施すポリエステル樹脂の後処理方法。

## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とし、重縮合触媒の存在下に熔融重縮合及び固相重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂に、熱水と接触させて前記重縮合触媒を失活させた後、加熱下に乾燥させ、次いで、樹脂温度が少なくとも 60 deg C 以下になるまでの間を 0.010kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却させる後処理を施すことを特徴とするポリエステル樹脂の後処理方法。

[Address]

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100103 997

[Patent Attorney]

[Name]

Hasegawa Koji

(57) [Abstract]

[Objective]

With polyester resin which administers hot water contact process for inactivation of condensation catalyst, maintains low moisture content to be possible, therefore, it possesses moldability which is stabilized, can acquire useful polyester resin in especially injection blown bottle or other formation, post-treatment method of polyester resin is offered.

[Constitution]

ethylene terephthalate unit is designated as main constituent repeat unit, contacting with hot water polyester resin which is produced melt condensation polymerization and by solid phase condensation polymerization doing underexisting of condensation catalyst, until it dried aforementioned condensation catalyst after inactivation and under heating, next, resin temperature at least 60 deg C ago or less, between 0.010 kg water /kg vapors, post-treatment method . of polyester resin which administers post-treatment which is cooled under vapor atmosphere of absolute humidity below

[Claim(s)]

[Claim 1]

ethylene terephthalate unit is designated as main constituent repeat unit, contacting with hot water polyester resin which is produced melt condensation polymerization and by solid phase condensation polymerization doing underexisting of condensation catalyst, until it dried aforementioned condensation catalyst after inactivation and under heating, next, resin temperature at least 60 deg C ago or less, between 0.010 kg water /kg vapors, post-treatment method . of polyester resin which administers post-treatment which is cooled under vapor atmosphere of absolute humidity below and makes feature

## 【請求項 2】

乾燥時の加熱温度を 90~160 deg C とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂の後処理方法。

## 【請求項 3】

冷却させる気体を空気とする請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル樹脂の後処理方法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル樹脂の後処理方法に関し、更に詳しくは、重縮合触媒の失活のための熱水接触処理を施したポリエステル樹脂であって、安定した成形性を有し、特に射出ブローボトル等の成形に有用なポリエステル樹脂を得ることができる、ポリエステル樹脂の後処理方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂は、機械的強度、化学的安定性、透明性、ガスバリア性、安全衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、各種飲食品用等のボトル等として広く用いられており、これらのボトルは、通常、有底管状の予備成形体を射出成形し、その予備成形体を再加熱して軟化させた後、ブロー成形金型内で延伸ブロー成形することにより製造されている。

## 【0003】

そして、これらの飲食品用等のボトルには、主として、汎用のアンチモン化合物やゲルマニウム化合物等の重縮合触媒の存在下に熔融重縮合及び固相重縮合させることにより製造されたポリエチレンテレフタレート樹脂が用いられているが、予備成形体の射出成形等の熔融成形時において、樹脂中に環状三量体等の副生成物が生じ、その環状三量体等がブロー成形金型を汚染し、金型清掃のために生産性を大幅に低下させる等の問題があった。

これに対して、その熔融成形時の副生成物の発生を低減化すべく、固相重縮合後の樹脂に熱

and makes feature

## [Claim 2]

post-treatment method of polyester resin which is stated in Claim 1 which designates heating temperature when drying as 90 - 160 deg C

## [Claim 3]

post-treatment method of polyester resin which is stated in Claim 1 or 2 which designates vapor which it cools as air

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards post-treatment method of polyester resin, furthermore details with the polyester resin which administers hot water contact process for inactivation of condensation catalyst, have the moldability which is stabilized, can acquire useful polyester resin in especially injection blown bottle or other formation, it regards post-treatment method of polyester resin.

## [0002]

## [Prior Art]

From until recently, polyester resin, for example polyethylene terephthalate resin to be superior in mechanical strength, chemical stability, transparency, gas barrier property, safety and hygiene, etc because it is a light weight with also, relatively inexpensive, be used widely as or other bottle etc for various food and beverage, usually, bottomed tubular premolded article injection molding to do these bottle, the reheating doing premolded article, after softening and inside blow molding mold it is produced by drawing blow molding doing.

## [0003]

And, polyethylene terephthalate resin which is produced doing by under existing of common antimony compound and germanium compound or other condensation catalyst mainly, melt condensation polymerization and solid phase condensation polymerization is used for or other bottle for these food and beverage, but cyclic trimer or other by-product occurs in resin in time of the injection molding or other melt molding of premolded article, cyclic trimer etc pollutes blow molding mold, productivity greatly there was a or other problem which decreases because of the mold cleaning.

Vis-a-vis this, in order that it occurs by-product of that melt molding time reduction, inactivation is done method

水と接触させる熱水接触処理を施すことにより樹脂中の触媒を失活させる方法(例えば、特公平 7-14997 号公報、特公平 7-37515 号公報等参照。)が提案され、金型汚染の防止に有効であることが確認されている。

## 【0004】

一方、ポリエチレンテレフタレート樹脂に代表されるポリエステル樹脂は、熔融状態で加水分解による分子量低下を起こし、成形体としての機械的強度等の諸物性が低下する等の欠点を有していることから、通常、製造した樹脂を加熱下に乾燥させ、更に、露点の低い空気や不活性ガス雰囲気下に保管することが行われ、又、成形加工時にも加熱下に乾燥させることが行われている。

しかしながら、本発明者等の検討によると、前記熱水接触処理を施したポリエステル樹脂においては、該処理後に加熱下で乾燥を行うにも拘わらず、冷却後包装時の含水率は、該処理を施していない樹脂よりも高い値を示し、安定した低含水率のポリエステル樹脂を連続的に得ることができず、ボトル等の成形性を安定した状態に維持することが困難となるという問題があることが判明した。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述の現状に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、重縮合触媒の失活のための熱水接触処理を施したポリエステル樹脂であって、低含水率を維持することができ、従って、安定した成形性を有し、特に射出ブローボトル等の成形に有用なポリエステル樹脂を得ることができる、ポリエステル樹脂の後処理方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記熱水接触処理後、加熱下で乾燥させ、しかる後、樹脂を冷却させる際の雰囲気湿度が最終的に得られる樹脂の含水率に影響を及ぼしていることを見出したことによりなされたもので、従って、本発明は、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とし、重縮合触媒の存在下に熔融重縮合及び固相重縮合させることにより製造されたポリエス

(Reference such as for example Japan Examined Patent Publication Hei 7-14997disclosure , Japan Examined Patent Publication Hei 7-37515disclosure . ) which is proposed catalyst in resin by administering hot water contact process which contacts with hot water resin after solid phase condensation polymerization , it is effective to prevention of the mold fouling , it is verified .

## 【0004】

On one hand, as for polyester resin which is represented in polyethylene terephthalate resin , with molten state molecular weight decrease happens with hydrolysis , decrease from factthat it has possessed or other deficiency where mechanical strength or other property as molded article ,drying resin which usually, is produced under heating,furthermore, keeps . under air and inert gas atmosphere where dew point is low action, Even at time of also, molding and fabrication it dries it is done underheating.

But, after said treating dries under heating, regarding polyester resin which administers aforementioned hot water contact process with this inventor or other examination,although, after cooling moisture content when packing in comparison with the resin which does not administer said treatment to show high value,not be able to acquire polyester resin of low moisture content which is stabilized in continuous ; There is a problem that it maintains becomes difficult in the state which stabilizes bottle or other moldability it was ascertained .

## 【0005】

## 【Problems to be Solved by the Invention】

As for this invention, considering to aforementioned present state , beingsomething which it is possible, therefore, with polyester resin whichadministers hot water contact process for inactivation of condensation catalyst , maintains low moisture content be able to do this invention, therefore, it possesses moldability which is stabilized, can acquire useful polyester resin in especially injection blown bottle or other formation, it offers post-treatment method of polyester resin it makes the objective .

## 【0006】

## 【Means to Solve the Problems】

As for this invention, drying after description above hot water contact process and underheating, after that, case where it cools resin humidity of atmosphere finally has exerted influence on moisture content of resin which is acquired, discovering , being something which it candepend with on callous, therefore, this invention to designate the ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit , Contacting with hot water polyester resin which is produced melt

ル樹脂に、熱水と接触させて前記重縮合触媒を失活させた後、加熱下に乾燥させ、次いで、樹脂温度が少なくとも 60 deg C 以下になるまでの間を 0.010kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却させる後処理を施すポリエステル樹脂の後処理方法、を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル樹脂の後処理方法におけるポリエステル樹脂は、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応させた後、重縮合触媒の存在下に熔融重縮合及び固相重縮合させることにより製造された、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰り返し単位とするポリエステル樹脂であって、テレフタル酸のジカルボン酸成分に占める割合が 80 モル%以上、エチレングリコールのジオール成分に占める割合が 80 モル%以上で、エチレンテレフタレート単位が構成繰り返し単位の 64 モル%以上を占めるのが好ましく、テレフタル酸のジカルボン酸成分に占める割合が 95 モル%以上、エチレングリコールのジオール成分に占める割合が 95 モル%以上で、エチレンテレフタレート単位が構成繰り返し単位の 90 モル%以上を占めるのが更に好ましい。

エチレンテレフタレート単位が前記範囲未満では、成形体としての機械的性質や耐熱性が劣ることとなる。

【0008】

尚、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられていてもよい。

【0009】

condensation polymerization and by solid phase condensation polymerization doing under existing of condensation catalyst, it dried the aforementioned condensation catalyst after inactivation and under heating, until next, resin temperature at least 60 deg C or less, between 0.010 kg water/kg vapors, post-treatment method of polyester resin which administers post-treatment which is cooled under vapor atmosphere of absolute humidity below. It makes gist.

【0007】

【Embodiment of the Invention】

With polyester resin where polyester resin in post-treatment method of polyester resin of this invention was produced dicarboxylic acid component which designates terephthalic acid as main component and the diol component which designates ethyleneglycol as main component, melt condensation polymerization and by the solid phase condensation polymerization doing after esterification reaction, and under existing of condensation catalyst designates ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit, Ratio which ratio occupying in dicarboxylic acid component of terephthalic acid occupies in diol component of 80 mole % or more, ethyleneglycol being 80 mole % or more, it is desirable for ethylene terephthalate unit to occupy 64 mole % or more of constituent repeat unit, ratio which ratio which is occupied in dicarboxylic acid component of terephthalic acid occupies in diol component of 95 mole % or more, ethyleneglycol being 95 mole % or more, furthermore it is desirable for ethylene terephthalate unit to occupy 90 mole % or more of constituent repeat unit.

ethylene terephthalate unit under aforementioned range, means with that mechanical property and heat resistance as molded article are inferior.

【0008】

for example phthalic acid, isophthalic acid, phenylene dioxy dicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylether dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylketone dicarboxylic acid, 4,4'-diphenoxymethane dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, and succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecadecarboxylic acid, dodecadecarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, or other one, two or more kinds, may be used furthermore as dicarboxylic acid component other than terephthalic acid, as copolymer component.

【0009】

又、エチレングリコール以外のグリコール成分として、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール、等の一種又は二種以上が、共重成分として用いられていてもよい。

#### [0010]

更に、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分、等の一種又は二種以上が、共重成分として用いられていてもよい。

#### [0011]

本発明におけるポリエステル樹脂の製造は、基本的には、ポリエステル樹脂の慣用の製造方法による。

即ち、テレフタル酸とエチレングリコールとを、必要に応じて用いられる前記共重成分と共に、スラリー調製槽に投入して攪拌下に混合して原料スラリーとなし、エステル化反応槽で常圧～加圧下、加熱下で、エステル化反応させた後、得られたエステル化反応生成物としてのポリエステル低分子量体を重縮合槽に移送し、重縮合触媒の存在下に、常圧から漸次減圧としての減圧下、加熱下で、熔融重縮合させ、引き続いて、固相重縮合装置に移送し、加熱下で固相重縮合させる。

As glycol component other than also, ethyleneglycol, for example trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, octamethylene glycol, decamethylene glycol, neopentyl glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, polytetramethylene ether glycol or other aliphatic diol, 1,2-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,1-cyclohexane dimethylol, 1,4-cyclohexane dimethylol or other alicyclic diol, and xylylene glycol, 4,4'-dihydroxy biphenyl, 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane, 2,2-bis(4'-hydroxyethoxy phenyl) propane, bis(4'-hydroxyphenyl) sulfone, bis(4'-hydroxyethoxy phenyl) sulfonic acid or other aromatic diol, or other one, two or more kinds, may be used as copolymer component.

#### [0010]

Furthermore, polyfunctional component, or other one, two or more kinds of for example glycolic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-β-hydroxyethoxy benzoic acid or other hydroxycarboxylic acid and alkoxy carboxylic acid, and the stearyl alcohol, benzyl alcohol, stearic acid, benzoic acid, t-butyl benzoic acid, benzoyl benzoic acid or other monofunctional component, tri carbaryl acid, trimellitic acid, trimelic acid, pyromellitic acid, gallic acid, trimethylol ethane, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or other trifunctional or greater, may be used as copolymer component.

#### [0011]

As for production of polyester resin in this invention, in basic, with the usual manufacturing method of polyester resin.

Namely, with aforementioned copolymer component which terephthalic acid and ethyleneglycol, according to need is used, throwing to slurry preparation tank, mixing under agitating, under ambient pressure ~ pressurizing and under heating, to transport polyester low molecular weight substance after the esterification reaction, as esterification reaction product which is acquired to condensation polymerization tank with starting material slurry and forming and esterification reaction vessel, under existing of condensation catalyst, under the vacuum as vacuum gradually from ambient pressure and under heating, melt condensation polymerization doing, continuing, it transports to solid phase condensation polymerization equipment, solid phase condensation polymerization does under heating.

尚、これらは連続式、又は回分式でなされ、又、エステル化反応槽、重縮合槽、及び固相重縮合装置は、それぞれ一段としても多段としてもよい。

## [0012]

ここで、原料スラリーの調製は、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとを、必要に応じて用いられる前記共重合成分と共に、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比を、好ましくは 1.0~3.0、更に好ましくは 1.2~2.0 の範囲として、通常、常温~100 deg C、好ましくは 30~80 deg C の温度で、均一に混合することによりなされる。

## [0013]

又、エステル化反応は、ケージ圧として、通常 0.11MPa 以下、好ましくは 0.06MPa 以下の圧力下で、通常 150~280 deg C、好ましくは 180~270 deg C、更に好ましくは 220~265 deg C の温度でなされ、又、溶融重縮合は、絶対圧で、通常 10~0.01kPa、好ましくは 5~0.05kPa の減圧下で、通常 210~300 deg C、好ましくは 250~290 deg C の温度でなされる。

## [0014]

又、重縮合触媒としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、砒酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド等のゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、メトキシアンチモン等のアンチモン化合物、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、砒酸チタン、砒酸チタンカリウム等のチタン化合物等が用いられ、中で、本発明においては、ゲルマニウム化合物、又は/及び、チタン化合物を重縮合触媒としたポリエステル樹脂が好ましい。

## [0015]

尚、重縮合時には、前記重縮合触媒と共に、正リン酸、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜リン酸等のリン化合物を安定剤として共存させるのが好ましい。

## [0016]

これらの重縮合触媒及び安定剤の反応系への添加は、前記スラリー調製工程、前記エステル化反応工程の任意の段階、又は、溶融重縮合

Furthermore you can do these with continuous system , or batch system , also, esterification reaction vessel , condensation polymerization tank , and solid phase condensation polymerization equipment are possible respectively as one step also as the multistage .

## [0012]

Here, as for manufacturing starting material slurry , usually, with temperature of the ambient temperature ~100 deg C, preferably 30~80 deg C, you can depend on mixing to uniform with aforementioned copolymer component which usually, according to need can use terephthalic acid and ethyleneglycol , preferably 1.0~3.0, furthermore mole ratio of diol component for dicarboxylic acid component , as range of the preferably 1.2~2.0.

## [0013]

Under pressure of usually 0.11 MPa or less , preferably 0.06MPa or less , usually 150 - 280 deg C, preferably 180~270 deg C, furthermore you can do also, esterification reaction , with temperature of preferably 220~265 deg C as cage pressure, with absolute pressure , under vacuum of usually 10 - 0.01 kPa , preferably 5~0.05kPa ,can do also, melt condensation polymerization , with temperature of usually 210 - 300 deg C, preferably 250~290 deg C.

## [0014]

As also, condensation catalyst , it can use for example germanium dioxide , four germanium oxide , germanium hydroxide , oxalic acid germanium , germanium tetraethoxide , germanium tetra -n- butoxide or other germanium compound , antimony trioxide , antimony acetate , methoxy antimony or other antimony compound , tetra -n- propyl titanate , tetra -i-propyl titanate , tetra -n- butyl titanate , titanium oxalate , potassium titanium oxalate or other titanium compound , etc among them, regardsto this invention, polyester resin which designates germanium compound , and/or , titanium compound as condensation catalyst isdesirable.

## [0015]

Furthermore, it is desirable at time of condensation polymerization to coexist withaforementioned condensation catalyst , with orthophosphoric acid , tris (triethylene glycol ) phosphate , ethyl diethyl phosphono acetate , ethyl acid phosphate , triethylene glycol acid phosphate , phosphorous acid or other phosphorus compound as stabilizer .

## [0016]

These condensation catalyst and addition to reaction system of stabilizer , step , of the option of aforementioned slurry preparation step. aforementioned esterification reaction step



工程の初期の段階のいずれであってもよいが、安定剤は、スラリー調製槽に添加するのが好ましく、又、重縮合触媒は、エステル化反応槽(多段の場合は最終段の反応槽)、又は、エステル化反応生成物を重縮合槽に移送する配管等に添加するのが好ましい。

[0017]

又、熔融重縮合後の樹脂は、通常、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体とされるが、固相重縮合に先立ち、この熔融重縮合後の粒状体を、乾燥状態で、又は、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、或いは水蒸気雰囲気下、或いは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、通常 120~200 deg C、好ましくは 130~180 deg C の温度で加熱して樹脂粒状体表面を結晶化させることが好ましい。

[0018]

又、固相重縮合は、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、大気圧以下の条件下で、通常 190~230 deg C、好ましくは 195~225 deg C の温度でなされる。

この固相重縮合により、樹脂を更に高重合度化させ得ると共に、環状三量体等の反応副生成物を低減化することができる。

[0019]

本発明のポリエステル樹脂の後処理方法は、前述の如くして製造されたポリエステル樹脂の粒状体に、熱水と接触させて前記重縮合触媒を失活させた後、加熱下に乾燥させ、次いで、樹脂温度が少なくとも 60 deg C 以下になるまでの間を 0.010kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却させる後処理を施すことを必須とする。

[0020]

ここで、ポリエステル樹脂粒状体の熱水との接触処理は、例えば、サイロ型、或いは回転円筒型等の処理装置に樹脂粒状体を投入し熱水を供給して、後者回転円筒型においては装置を回転させて接触を効率化させて行う回分式、又、ホッパー型の処理装置に、その上部より樹脂粒状体を連続的に投入し、並流或いは向流で熱水を連続的に供給して行う連続式等のいずれ

or, are good with whichever of step of initial stage of melt condensation polymerization step, but as for the stabilizer, it is desirable to add to slurry preparation tank, as for also, condensation catalyst, the esterification reaction vessel (In case of multistage reactor of final step), or, it is desirable to add to pipe etc which transports esterification reaction product to condensation polymerization tank.

[0017]

resin after also, melt condensation polymerization, extracting from removal port which usually, is provided in bottom part of condensation polymerization tank in strand, while water cooling doing or after water cooling, being cut off with cutter, it makes pellet, chip or other grain, but to precede solid phase condensation polymerization, grain after this melt condensation polymerization, with dry state, or, under nitrogen, carbon dioxide, argon or other inert gas atmosphere or under water vapor atmosphere or under water vapor-containing inert gas atmosphere, Usually 120 - Heating with temperature of 200 deg C, preferably 130~180 deg C, crystallization it does resin grain surface, it is desirable.

[0018]

Under nitrogen, carbon dioxide, argon or other inert gas atmosphere and under condition of atmospheric pressure or less, you can do the also, solid phase condensation polymerization, with temperature of usually 190 - 230 deg C, preferably 195~225 deg C.

With this solid phase condensation polymerization, as furthermore degree of polymerization raising is possible resin, the reduction is possible cyclic trimer or other reaction by-product.

[0019]

As for post-treatment method of polyester resin of this invention, as though it is an earlier description, doing, contacting with hot water grain of polyester resin which is produced, it dried aforementioned condensation catalyst after inactivation and under heating, until next, resin temperature at least 60 deg C or less, between 0.010 kg water /kg vapors, post-treatment which is cooled under vapor atmosphere of absolute humidity below is administered, it makes necessary.

[0020]

Here, contact process of hot water of polyester resin grain, throws resin grain to for example silo type, or rotating drum or other treatment apparatus and supplies hot water, in treatment apparatus of batch system, also, hopper type which turning, contacting, making efficient does equipment regarding the the latter rotating drum, throws resin grain to continuous from upper part, Supplying hot water to continuous with laminar flow, or countercurrent it is good

の処理方式であってもよく、熱水温度は、通常 70~110 deg C、好ましくは 80~100 deg C とし、通常 3 分~6 時間、好ましくは 5 分~3 時間の時間でなす。

これにより、樹脂中に残存する重縮合触媒を失活させる。

【0021】

又、前記熱水接触処理後のポリエステル樹脂粒状体は、例えば、振動篩機、シモンカッター等の水切り装置で水切りした後、例えば、ホッパー型等の乾燥装置に移送し、樹脂粒状体をその上部より投入し、下部より乾燥気体を通気して乾燥させる。

その際の乾燥気体としては、大気空気でもよいが、除湿空気、或いは乾燥窒素が好ましく、好ましくは 90~160 deg C、更に好ましくは 100~150 deg C、特に好ましくは 110~140 deg C の加熱下に、樹脂粒状体の含水率を、好ましくは 0.05 重量%以下、更に好ましくは 0.03 重量%以下となるまで乾燥させる。

【0022】

本発明においては、前記乾燥後に冷却させる際の雰囲気湿度が重要であり、樹脂温度が少なくとも 60 deg C 以下になるまでの間を 0.010 kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却させることを必須とし、少なくとも 50 deg C 以下になるまでとするのが好ましく、少なくとも 40 deg C 以下になるのでとするのが更に好ましい。

又、それらの温度以下になるまでの間を 0.007 kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却するのが好ましく、0.005 kg 水/kg 気体、以下の絶対湿度の気体雰囲気下で冷却するのが更に好ましい。

樹脂温度が前記範囲超過、及び、気体雰囲気湿度の絶対湿度が前記範囲超過では、後処理後の樹脂粒状体を低含水率に維持することが困難となる。

【0023】

尚、この冷却は、例えば、ホッパー型装置を用い、その上部より投入した樹脂粒状体を下部から供給する冷却気体により冷却する方式、流動床型装置を用い、樹脂粒状体を流動状態を保ちながらその下部から供給する冷却気体により冷却する方式、又は、パイプ内で樹脂粒状体を冷却気体により気力輸送させながら冷却する方式等により行うことができ、その際の冷却気体としては、窒素等の不活性ガスを用いることとして

continuous system or other any treatment system which it does, hot water temperature makes usually 70 -110 deg C, preferably 80~100 deg C, forms at time of usually 3 min ~6 hours , preferably 5 min ~3 hours .

Because of this, condensation catalyst which remains in resin inactivation is done.

【0021】

dewatering after doing, it transports polyester resin grain after also, description above hot water contact process , to for example hopper type or other drying equipment with for example vibrating sieve , Simon cutter or other water cutting apparatus , throws resin grain from upper part , gas permeation does dry gas from bottom and dries.

At that case it is good even with atmospheric air , as dry gas , but until dry air , or dry nitrogen is desirable, preferably 90~160 deg C, furthermore underheating preferably 100~150 deg C, particularly preferably 110 ~140 deg C, moisture content of resin grain , preferably 0.05weight % or less , furthermore is below preferably 0.03 wt% it dries.

【0022】

Regarding to this invention, after description above drying case where it cools humidity of atmosphere being important, until resin temperature at least 60 deg C or less, between 0.010 kg water /kg vapors, it cools under vapor atmosphere of absolute humidity below to make necessary, until at least it becomes 50 deg C or less, that to do, it is desirable At least because it becomes 40 deg C or less, that furthermore it is desirable to do.

Until it becomes those temperature or lower of also, , between 0.007 kg water/kg vapors, it is desirable to cool under vapor atmosphere of the absolute humidity below, 0.005 kg water /kg vapors, furthermore it is desirable to cool under vapor atmosphere of absolute humidity below.

resin temperature absolute humidity of aforementioned range excess, and vapor atmosphere with aforementioned range excess, maintains resin grain after the post-treatment becomes difficult in low moisture content .

【0023】

Furthermore as for this cooling, system , which it cools with the cooling gas which while maintaining flowing state , supplies resin grain from the bottom making use of system , fluidized bed type equipment which is cooled making use of for example hopper type equipment , with cooling gas which supplies resin grain which is thrown from the bottom , from upper part or, While pneumatic transport doing resin grain inside pipe with cooling gas , it does with system etc which it cools it is possible , at that case it is possible, as thing which

もよいが、経済的な面から空気を用いるのが好ましい。

又、冷却気体の温度は、35 deg C 以下とするのが好ましく、25 deg C 以下とするのが更に好ましい。

【0024】

冷却気体として空気を用いる場合、外気温及び湿度が低い場合には、冷却気体としての前記絶対湿度の条件を満足することもあり得るが、通常前記絶対湿度の条件を満足させるために除湿することが必要となるが、その除湿方法としては、例えば、モレキュラーシーブ等の吸着剤を用いて空気中の水分を吸着除去する方法や、大気空気を圧縮冷却して水分を結露させることにより除湿する方法等の公知の方法が採られる。

【0025】

本発明のポリエステル樹脂の後処理方法により得られる樹脂の含水率は、好ましくは 0.15 重量%以下、更に好ましくは 0.10 重量%以下、特に好ましくは 0.07 重量%以下とすることができる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

スラリー調製槽、及びそれに直列に接続された 2 段のエステル化反応槽、及び 2 段目のエステル化反応槽に直列に接続された 3 段の重縮合槽からなる連続重合装置を用い、スラリー調製槽に、高純度テレフタル酸 1,000 重量部とエチレングリコール 564 重量部とを連続的に供給すると共に、安定剤として正燐酸を連続的に添加して攪拌、混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを第 1 段目のエステル化反応槽、次いで第 2 段目のエステル化反応槽に連続的に移送し、その際、260~265 deg C の温度、ケージ圧で 0.005~0.043MPa の圧力下でエステル化反応させ、又、第 2 段目に重縮合触媒として二酸化ゲルマニウムを連続的に添加した。

uses nitrogen or other inert gas as cooling gas ,but it is desirable to use air from economic aspect.

As for temperature of also, cooling gas , it is desirable to make 35 deg C or less, furthermore it is desirable to make 25 deg C or less.

【0024】

When air is used as cooling gas , when external air temperature and humidity are low, also fact that condition of aforementioned absolute humidity as the cooling gas is satisfied it is possible, but demisting it does because usually condition of aforementioned absolute humidity is satisfied, it becomes necessary, but as demisting method , Making use of for example molecular sieve or other adsorbent method adsorptive elimination of doing moisture in the air . Compressing cooling atmospheric air , method or other known method which demisting is done is taken by dew condensation doing moisture .

【0025】

preferably 0.15 weight % or less , furthermore it can designate moisture content of resin which is acquired by post-treatment method of polyester resin of this invention , as preferably 0.10 weight % or less , particularly preferably 0.07 weight % or less .

【0026】

[Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example ,but if this invention does not exceed gist , it is not something which is limited in Working Example below.

【0027】

Working Example 1

As in slurry preparation tank , high purity terephthalic acid 1,000 parts by weight and ethylene glycol 564 parts by weight are supplied to continuous the slurry preparation tank , and making use of continuous polymerization equipment where 3 -stage where 2 -stage where it is connected to linear array to that are connected to linear array to the esterification reaction vessel of esterification reaction vessel , and second step consist of condensation polymerization tank , adding the orthophosphoric acid to continuous as stabilizer , agitating and slurry is manufactured by mixers , esterification reaction vessel , of first step it transported this slurry to continuous next in esterification reaction vessel of second step , at that occasion, by temperature , cage pressure of 260 -265 deg C esterification reaction doing under pressure of 0.005 - 0.043 MPa , the germanium dioxide it added to continuous in also,

引き続いて、得られたエステル化反応生成物を第 1 段目の重縮合槽、次いで第 2 段目の重縮合槽、更に第 3 段目の重縮合槽に連続的に移送し、その際、273.5~278.5 deg C の温度、絶対圧で 2.81~0.22kPa の減圧下で熔融重縮合させ、第 3 段目の重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターで切断することにより、チップ状のポリエステル樹脂を製造した。

## 【0028】

得られた樹脂は、以下に示す方法により測定した固有粘度が 0.58dl/g であり、又、以下に示す方法により測定した、ゲルマニウム化合物のゲルマニウム原子としての含有量、及び燐化合物の燐原子としての含有量は、それぞれ、61ppm、及び 30ppm であった。

## 【0029】

樹脂試料を、フェノール/テトラクロロエタン(重量比 1/1)の混合溶媒に溶解させ、ウベローデ型粘度計を用いて 30 deg C で測定した。

樹脂試料を、硫酸存在下に過酸化水素で常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて定容したものについて、プラズマ発光分光分析法により定量した。

## 【0030】

次いで、得られたポリエステル樹脂チップを、窒素雰囲気下で 160 deg C に保持した攪拌結晶化機内に連続的に供給して予備結晶化させた後、乾燥させ、引き続いて、塔型の固相重縮合装置に連続的に供給し、窒素雰囲気下で、常圧下、206 deg C で 18 時間加熱することにより固相重縮合させた。

得られた樹脂の固有粘度は 0.74dl/g であった。

## 【0031】

引き続いて、得られた固相重縮合ポリエステル樹脂チップを、ホッパー型の熱水接触処理装置に連続的に移送し、その上部より樹脂チップを供給すると共に、その下部より 93 deg C の熱水を連続的に供給し、滞留時間を 2.5 時間として熱水と接触させて樹脂中の重縮合触媒を失活

second step as condensation catalyst .

Continuing, extracting from removal port which condensation polymerization tank , of first step the condensation polymerization tank , of second step furthermore transports esterification reaction product which it acquires to continuous next in condensation polymerization tank of third step , at that occasion, with temperature , absolute pressure of 273.5 - 278.5 deg C melt condensation polymerization doing under vacuum of 2.81 - 0.22 kPa , is provided in bottom part of condensation polymerization tank of third step in strand , after water cooling , polyester resin of chip was produced by cutting off with cutter .

## 【0028】

inherent viscosity which was measured due to method which is shown below being 0.58 dl/g , it measured resin which it acquires, due to the method which is shown below also, , content as phosphorus atom of the content , and phosphorus compound as germanium atom of germanium compound , respectively, was 61 ppm , and 30 ppm .

## 【0029】

Melting <inherent viscosity >resin specimen , in mixed solvent of phenol /tetrachloroethane (weight ratio 1/1 ) , it measured with 30 deg C making use of Ubbelohde viscometer .

<germanium atom , content of phosphorus atoms >resin specimen , under sulfuric acid existing quantification was done with hydrogen peroxide with conventional method after ashing , complete decomposition , fixed concerning those which are forgiven, with plasma photoemission spectrometry with distilled water .

## 【0030】

Next, supplying polyester resin chip which is acquired, to continuous inside the stirred crystallizer which under nitrogen atmosphere is kept in 160 deg C after preparatory crystallization ,drying, continuing, it supplied to continuous in solid phase condensation polymerization equipment of the column type , under nitrogen atmosphere , solid phase condensation polymerization it did under ambient pressure , by 18 -hour heating with 206 deg C.

inherent viscosity of resin which it acquires was 0.74 dl/g .

## 【0031】

Continuing, as it transports solid phase condensation polymerization polyester resin chip which it acquires, to continuous in hot water contact process equipment of hopper type , supplies resin chip from upper part , to supply hot water of 93 deg C than bottom to continuous , contacting with hot water with residence time as 2.5 hours , after inactivation ,

させた後、スクリーン型の脱水機にて水切りし、次いで、ホッパー型の乾燥装置に連続的に移送し、その上部より樹脂チップを供給すると共に、その下部より 140 deg C の空気を 2,600Nm<sup>3</sup>/時間の量で連続的に供給し、滞留時間を 1.4 時間として乾燥させた。

その際、乾燥装置の入口と出口でサンプリングした樹脂チップの含水率を、以下に示す方法により測定したところ、それぞれ 0.85 重量%、0.02 重量%であった。

【0032】

内径 80mm、高さ 25mm の秤量用のアルミニウム製カップを熱風式電気定温乾燥機(いすゞ製作所社製「DSF-11S 型」)にて 140 deg C で 2 時間乾燥させ、シリカゲルデシケータ内で 1 時間放置後、秤量し[A(g)]、次いで、そのアルミ製カップに樹脂試料約 20g を入れ、秤量した[B(g)]後、同上乾燥機にて 140 deg C で 2 時間乾燥させ、シリカゲルデシケータ内で 1 時間放置後、秤量した[C(g)]。

それらの秤量結果から、以下の式により、樹脂中の含水率を算出した。

$$\text{含水率(\%)} = [(B-C)/(B-A)] \times 100$$

【0033】

引き続き乾燥させた樹脂チップを、流動床型の冷却装置に連続的に移送し、樹脂チップを流動状態を保ちながら、その下部から絶対湿度 0.0042kg 水/kg 空気の空気を冷却気体として吹き付けることにより、樹脂チップの温度が 45 deg C となるまで冷却させた。

得られた樹脂チップの含水率は、0.06 重量%であった。

【0034】

#### 実施例 2

冷却気体として、絶対湿度 0.0093kg 水/kg 空気の空気をを用いた外は、実施例 1 と同様にして後処理を実施した。

得られた樹脂チップの含水率は、0.09 重量%であった。

【0035】

#### 比較例 1

冷却気体として、絶対湿度 0.0191kg 水/kg 空気の空気をを用いた外は、実施例 1 と同様にして後処理を実施した。

dewatering to do condensation catalyst in resin with dewaterer of screen type, next, As it transports to continuous in drying equipment of hopper type, supplies the resin chip from upper part, it supplied air of 140 deg C than the bottom to continuous at quantity of 2,600 nm<sup>3</sup>/hr, it dried residence time as 1.4 hours.

At that occasion, when it measured due to method which shows the moisture content of resin chip which sampling is done, below with inlet and outlet of drying equipment, they were 0.85 weight %, 0.02 wt% respectively.

【0032】

With hot air type electricity constant temperature dryer (It is, tin factory supplied "DSF-11S form ") 2 hours drying aluminum cup for measured weight of <moisture content >internal diameter 80mm, height 25mm with 140 deg C, 1 hour leaving later, the measured weight it did inside silica gel dessicator and {A (g)}, next, it inserted resin specimen approximately 20 g in aluminum cup, after {B (g)} which measured weight is done, with same as above dryer 2 hours it dried with 140 deg C, 1 hour leaving later, measured weight did inside silica gel dessicator {C (g)}.

From those measured weight results, with formula below, moisture content in the resin was calculated.

$$\text{moisture content (\%)} = \{(B-C) / (B-A)\} \times 100$$

【0033】

Continuing, it transported resin chip which it dries, to continuous in cooling apparatus of fluidized bed type, while maintaining flowing state, until temperature of resin chip becomes 45 deg C, air of absolute humidity 0.0042kg water /kg air byas cooling gas blowing from bottom, it cooled resin chip.

moisture content of resin chip which it acquires was 0.06 weight %.

【0034】

#### Working Example 2

As cooling gas, outside uses air of absolute humidity 0.0093kg water /kg air, the post-treatment was executed to similar to Working Example 1.

moisture content of resin chip which it acquires was 0.09 weight %.

【0035】

#### Comparative Example 1

As cooling gas, outside uses air of absolute humidity 0.0191kg water /kg air, the post-treatment was executed to similar to Working Example 1.

得られた樹脂チップの含水率は、0.17 重量%であった。

【0036】

比較例 2

熱水接触処理及び乾燥処理の後処理を施さず、固相重縮合後の樹脂チップを、直ちに流動床型の冷却装置に導入し、冷却気体として、絶対湿度 0.0214kg 水/kg 空気の空気をを用いた外は、実施例 1 と同様にして後処理を実施した。

樹脂チップの冷却装置入口における含水率は、0.01 重量%、冷却装置出口における含水率は 0.03 重量%であった。

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、重縮合触媒の失活のための熱水接触処理を施したポリエステル樹脂であって、低含水率を維持することができ、従って、安定した成形性を有し、特に射出ブローボトル等の成形に有用なポリエステル樹脂を得ることができる、ポリエステル樹脂の後処理方法を提供することができる。

moisture content of resin chip which it acquires was 0.17 weight %.

[0036]

Comparative Example 2

post-treatment of hot water contact process or drying was not administered, resin chip after solid phase condensation polymerization, was at once introduced into cooling apparatus of fluidized bed type, outside uses air of absolute humidity 0.0214kg water /kg air as cooling gas, the post-treatment was executed to similar to Working Example 1.

As for moisture content in cooling apparatus inlet of resin chip, moisture content in 0.01 weight %, cooling apparatus outlet was 0.03 wt%.

[0037]

[Effects of the Invention]

According to this invention, with polyester resin which administers hot water contact process for inactivation of condensation catalyst, low moisture content is maintained to be possible, therefore, it possesses moldability which is stabilized, can acquire useful polyester resin in especially injection blown bottle or other formation, post-treatment method of the polyester resin can be offered.